

## Green-emitting gallium phosphide LED

**Publication number:** DE19806536 (A1)

**Publication date:** 1998-08-20

**Inventor(s):** YOSHINAGA ATSUSHI [JP]; HASEGAWA KOICHI [JP] +

**Applicant(s):** SHOWA DENKO KK [JP] +

**Classification:**

- international: **H01L33/30; H01L33/40; H01L33/00;** (IPC1-7): H01L33/00

- European: H01L33/30C

**Application number:** DE19981006536 19980217

**Priority number(s):** JP19970032125 19970217; JP19970039045 19970224;

JP19970355363 19971224

**Also published as:**



US6144044 (A)



TW409433 (B)



TW494587 (B)



JP10294489 (A)



CN1194470 (A)

[more >>](#)

### Abstract of DE 19806536 (A1)

In a green-emitting GaP diode comprising a n-GaP single crystal substrate bearing a sequence of one or more n-GaP layers, a nitrogen-doped n-GaP layer and a p-GaP layer, the nitrogen-doped n-GaP layer has a carbon concentration of  $\text{1.6} \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and/or a sulphur concentration of  $\text{1.6} \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and preferably a silicon concentration of  $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

---

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide



⑧ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 198 06 536 A 1

⑧ Int. CL<sup>6</sup>:  
H 01 L 33/00

DE 198 06 536 A 1

⑪ Aktenzeichen: 198 06 536.1  
② Anmeldetag: 17. 2. 98  
⑩ Offanlegungstag: 20. 8. 98

⑥ Unionspriorität:

9-32125 17. 02. 97 JP  
9-38045 24. 02. 97 JP  
9-355363 24. 12. 97 JP

⑦ Erfinder:

Yoshinaga, Atsushi, Chichibu, Saitama, JP;  
Hasegawa, Koichi, Chichibu, Saitama, JP

⑦ Anmelder:

Showa Denko K.K., Tokio/Tokyo, JP

⑧ Vertreter:

Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80538 München

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**  
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑨ Grünes Licht emittierendes Galliumphosphid-Beleuchtungselement  
⑩ Eine grünes Licht emittierende GaP-Diode umfaßt ein n-leitendes GaP-Einkristallsubstrat, auf dem mindestens eine n-leitende GaP-Schicht, eine stickstoffdotierte, n-leitende GaP-Schicht und eine stickstoffdotierte, p-leitende GaP-Schicht gebildet sind. Die Konzentration von Kohlenstoff und/oder Schwefel in den stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schichten ist so gesteuert, daß sie nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  beträgt.

DE 198 06 536 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein grünes Licht emittierendes Bauteil, das aus Galliumphosphid (GaP) gebildet ist. Genauer betrifft die vorliegende Erfindung eine grüne Licht emittierende GaP-Diode, die verbesserte elektrische Eigenschaften und/oder eine verbesserte Helligkeit aufweist.

Licht emittierende GaP-Dioden, die grünes Licht emittieren, werden heute ausgiebig in verschiedenen Anzeigegerichten verwendet. Grünes Licht emittierende GaP-Dioden haben in den letzten Jahren einen überraschenden Fortschritt gemacht, wobei in der ganzen Zeit Typen mit größerer Helligkeit entwickelt wurden. Zusammen mit der Vergrößerung der Helligkeit ist der Anwendungsbereich für grünes Licht emittierende GaP-Dioden sehr breit geworden. Um jedoch den Anwendungsbereich noch weiter auszudehnen, wird die Entwicklung von Licht emittierenden Dioden mit noch größerer Helligkeit angestrebt. Um in der Lage zu sein, eine stabile Versorgung mit preisgünstigen, grünen Licht emittierenden GaP-Dioden zu liefern, die der Marktanforderung genügen, gibt es eine Notwendigkeit, Licht emittierende Dioden zu entwickeln, die einen Aufbau aufweisen, der den Anteil fehlerhafter Produkte stark verringert.

Fig. 2(a) zeigt einen allgemeinen Aufbau einer herkömmlichen, grünen Licht emittierenden GaP-Diode. In Fig. 2(a) bezeichnet Bezeichnungen 11 ein n-leitende GaP-Einkristallsubstrat, 12 ist eine n-leitende GaP-Schicht (n<sub>1</sub>-Schicht), die nicht mit Stickstoff dotiert ist, 13 ist eine n-leitende GaP-Schicht (n<sub>2</sub>-Schicht), die mit Stickstoff dotiert ist, 14 ist eine p-leitende GaP-Schicht, 15 ist eine p-Elektrode und 16 ist eine n-Elektrode.

In der grünen Licht emittierenden GaP-Diode von Fig. 2(a) besteht das n-leitende GaP-Einkristallsubstrat 11 aus einem allgemein verwendeten Typ, der unter Verwendung des Liquid-Escapulated-Chocralski-Verfahrens hergestellt wird und mit einem n-leitenden Dotiermittel, wie S, Te, Si usw. dotiert ist und eine Donor-Konzentration von ungefähr 1 bis  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  aufweist.

Die GaP-Schichten 12, 13 und 14 werden allgemein durch das Flüssigphasenepitaxie-Aufwachsverfahren (LPE-Aufwachsverfahren) hergestellt. Normalerweise wird der n-leitende GaP-Schicht (n<sub>1</sub>-Schicht) 12, die nicht mit Stickstoff dotiert ist, Silizium als Dotiermittel hinzugefügt, um die Schicht mit einer Donor-Konzentration von ungefähr 0,5 bis  $10 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  zu versetzen. Die n<sub>1</sub>-Schicht 12 ist vorgesehen, um nachteilige Einwirkungen von Kristalldefekten des Substrats auf die Kristallinität der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht 13 zu lindern.

Die stickstoffdotierte, n-leitende GaP-Schicht (n<sub>2</sub>-Schicht) 13 bildet die Emissionsschicht. Um die Helligkeit der grünen Licht emittierenden Diode zu vergrößern, ist es bevorzugt, die Donor-Konzentration der n<sub>2</sub>-Schicht 13 zu verringern, aus welchem Grund die Donor-Konzentration gewöhnlich auf ungefähr 1 bis  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  eingestellt ist. Silizium ist das n-leitende Dotiermittel, das am üblichsten für die n<sub>2</sub>-Schicht 13 verwendet wird. Der n<sub>2</sub>-Schicht 13 werden ungefähr  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  Stickstoff durch Zuführen von Ammoniakgas während des Flüssigphasenepitaxie-Aufwachsprozesses hinzugefügt.

Normalerweise wird der p-leitende GaP-Schicht 14 Zink oder ein anderes derartiges p-leitendes Dotiermittel hinzugefügt, um die Akzeptor-Konzentration auf ungefähr 5 bis  $20 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  einzustellen. Die p-leitende GaP-Schicht 14 wird gewöhnlich nach der n<sub>2</sub>-Schicht 13 gebildet, für die ungefähr  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Stickstoff hinzugefügt werden. Fig. 2(b) zeigt repräsentative Profile der Verunreinigungskon-

zentration in einer grünen Licht emittierenden GaP-Diode, welche den vorstehenden Aufbau aufweist. Die Zusammensetzung des obigen Typs einer grünen Licht emittierenden GaP-Diode ist beispielweise durch die JP-B Sho 57-54951 offenbart.

Die grüne Licht emittierende GaP-Diode wird unter Verwendung von LPE hergestellt, um die obigen GaP-Schichten aufzuwachsen, wodurch ein Epitaxiewafer gebildet wird, und dann werden Ausscheiden aus der Dampfphase, Wärmebehandlung und Photolithographie Goldlegierungen, wie AuGe oder AuSi bzw. AuBe oder AuZn, jeweils auf den n-leitenden bzw. p-leitenden Seiten des Epitaxiewafers gebildet, um dadurch die in Fig. 2(a) gezeigte p-Elektrode 15 bzw. n-Elektrode 16 zu bilden. Der Wafer wird dann in die einzelnen Bauteile getrennt.

In der JP-B Sho 57-54951 ist der Grund für die Notwendigkeit, die Donor-Konzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht der grüne Licht emittierenden GaP-Diode zu verringern, um eine größere Helligkeit zu erhalten, so beschrieben, daß es eine umgekehrte Korrelation zwischen der Donor-Konzentration und der Stickstoffatomkonzentration in der n-leitenden GaP-Schicht gibt, so daß die Stickstoffatomkonzentration erhöht werden kann, indem die Donor-Konzentration verringert wird. Der Stickstoff in der GaP-Schicht funktioniert nämlich als ein Emissionszentrum. In der grünen Licht emittierenden GaP-Diode ist die Emissionsschicht ebenfalls die n<sub>2</sub>-Schicht. Deshalb kann die Helligkeit der Licht emittierenden Diode vergrößert werden, indem die Donor-Konzentration in der n<sub>2</sub>-Schicht verringert wird, um die Stickstoffkonzentration zu erhöhen.

Die Erfinder führten verschiedene Experimente und Studien durch, die auf das Entwickeln von grünen Licht emittierenden GaP-Dioden abzielen, die einen Aufbau aufweisen, der den Anteil von denjenigen minimiert, die fehlerhafte Eigenschaften, insbesondere fehlerhafte elektrische Eigenschaften, aufweisen. Ein Fehler der elektrischen Eigenschaften in herkömmlichen, grünen Licht emittierenden GaP-Dioden ist die Bildung von Thyristoren gewesen. Das heißt, aus irgendeinem Grund ist in einem bestimmten Anteil von herkömmlichen, durch das LPE-Verfahren hergestellten, grünen Licht emittierenden GaP-Dioden ein pnpn-Aufbau (Thyristor) aufgetreten, der hervorruft, daß die elektrischen Eigenschaften einen negativen Widerstand zeigten, was die Dioden fehlerhaft macht.

Die Erfinder erklärten zuerst, was hervorruft, daß derartige Thyristoren erzeugt werden. Dies begann mit einer Analyse des Aufbaus des Bauteils, das ein Thyristor wird. Dieser Aufbau ist durch Fig. 3(a) veranschaulicht. In Fig. 3(a) entsprechen die Bezeichnungen 31, 32, 33, 34, 35 und 36 dem Einkristallsubstrat 11, der n-leitenden GaP-Schicht 12, die nicht mit Stickstoff dotiert ist, der n-leitenden GaP-Schicht 13, die mit Stickstoff dotiert ist, der p-leitenden GaP-Schicht 14, der p-Elektrode 15 und der n-Elektrode 16 von Fig. 2(a). Der Thyristor in Fig. 3(a) weist eine p-leitende GaP-Inversionsschicht 37 auf, die in einem Teil der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht (n<sub>2</sub>-Schicht) 33 in der Nähe der Grenzfläche zwischen der n-leitenden GaP-Schicht (n<sub>2</sub>-Schicht) 32, die nicht mit Stickstoff dotiert ist, und der n<sub>2</sub>-Schicht 33 gebildet ist. Dies ist der Unterschied zwischen dieser Diode und der normalen, in Fig. 2(a) gezeigten, grünen Licht emittierenden GaP-Diode. Folglich ist festgestellt worden, daß Bauteile, die Thyristoren werden, einen pnpn-Aufbau aufweisen.

Um zu analysieren, was die Bildung der p-leitenden GaP-Inversionsschicht 37 hervorruft, wurde Sekundärlionenmassenspektrometrie (SIMS) verwendet, um das Tiefenprofil der Verunreinigungskonzentration in den Thyristorbauteilen

zu untersuchen. Fig. 3(b) zeigt eine repräsentative Verteilung der Verunreinigungskonzentration in einem Thyristorbauteil. Wie es gezeigt ist, ist in der p-leitenden GaP-Inversionschicht 37 die Konzentration von Kohlenstoff, die Akzeptor-Verunreinigung, höher als die des Siliziums, das die Donor-Verunreinigung bildet. Der Teil der n<sub>2</sub>-Schicht in der Nähe der Grenzfläche zwischen der n<sub>1</sub>-Schicht und der n<sub>2</sub>-Schicht, bei dem die Kohlenstoffkonzentration höher als die Siliziumkonzentration ist, bildet eine p-leitende GaP-Inversionschicht, welche die pn-pn Struktur wird.

Um die Helligkeit der grünen Licht emittierenden GaP-Dioden zu verbessern, wird die Donor-Konzentration der n<sub>2</sub>-Schicht normalerweise auf ein niedrigeres Niveau im Vergleich mit der n<sub>1</sub>-Schicht eingestellt. Weil der Segregationskoeffizient des Siliziums, der die Haupt-Donor-Verunreinigung der n<sub>2</sub>-Schicht ist, eine negative Temperaturabhängigkeit aufweist, verkleinert sich die Konzentration des Siliziums in der GaP-Epitaxieschicht in Teilen, die bei hoher Temperatur aufgewachsen werden, und vergrößert sich in Teilen, die bei niedriger Temperatur aufgewachsen werden. Dies bedeutet, daß selbst in der n<sub>2</sub>-Schicht die Siliziumkonzentration in der Nähe der Grenzfläche mit der n<sub>1</sub>-Schicht niedriger und in der Nähe der Grenzfläche mit der p-leitenden GaP-Schicht höher ist. In grünes Licht emittierenden GaP-Dioden beträgt die Konzentration der Donor-Verunreinigung in der n<sub>2</sub>-Schicht im allgemeinen ungefähr 1 bis 3 × 10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> in der Nähe der Grenzfläche mit der n<sub>1</sub>-Schicht und ungefähr 2 bis 5 × 10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> in der Nähe der Grenzfläche mit der p-leitenden GaP-Schicht. Dies ist der Fall, wenn der Hintergrundniveauegehalt des Kohlenstoffs in der GaP-Schicht ungefähr 8 bis 20 × 10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup> beträgt, wie in einer herkömmlichen Diode, wobei eine p-leitende Inversionschicht innerhalb der n<sub>2</sub>-Schicht im Bereich der Grenzfläche mit der n<sub>1</sub>-Schicht gebildet werden kann, wodurch ein Thyristor erzeugt wird.

Eine erste Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine grüne Licht emittierende GaP-Diode mit einem Aufbau zu schaffen, der das Auftreten von durch Thyristoren hervorgerufenen Fehlern der elektrischen Eigenschaften auf sehr niedrigen Niveaus verringert.

Die Erfinder führten auch Experimente und Studien durch, die auf ein Erfüllen der Forderung nach grünes Licht emittierenden GaP-Dioden mit noch größerer Helligkeit abzielen.

Es war bisher bekannt, daß es bei oder über der herkömmlichen Donor-Konzentration von 1 × 10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> eine Korrelation zwischen der Donor-Konzentration in der n<sub>2</sub>-Emissionschicht und der Diodehelligkeit gibt, und daß ein Verringern der Donor-Konzentration in der n<sub>2</sub>-Schicht verwendet werden kann, um die Helligkeit der Diode zu erhöhen. Das herkömmliche Verfahren, das verwendet wurde, um das Donor-Niveau in der n-leitenden GaP-Schicht, die mit Stickstoff dotiert ist, zu verkleinern, war, der n<sub>2</sub>-Schicht nicht absichtlich eine Donor-Verunreinigung hinzuzufügen.

Wenn der n<sub>2</sub>-Schicht nicht absichtlich eine Donor-Verunreinigung hinzugefügt wird, ist die Donor-Konzentration in der n<sub>2</sub>-Schicht hauptsächlich festgelegt durch (1) die Donor-Verunreinigung, die aus dem Substrat in die Ga-Lösung wandert, die in dem Epitaxieaufwachsprozeß verwendet wird, und durch (2) die Menge an Silizium, die durch Reduktion des Quarzes (SiO<sub>2</sub>) des Reaktionsrohrs in dem Epitaxieaufwachssofen mit dem Wasserstoffgas erzeugt und in die Ga-Lösung gemischt wird. Wenn die n<sub>2</sub>-Schicht aufgewachsen wird, reagiert das in der Ga-Lösung infolge der Reduktion enthaltene Silizium mit dem Stickstoff, so daß Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gebildet wird, wobei der Hauptteil durch die Ga-Lösung entfernt wird. Infolgedessen wird die Konzentration des Siliziums, das in die n<sub>2</sub>-Schicht hineingenommen wird,

ungefähr 1 bis 2 × 10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>. Wenn das n-leitende Dotiermittel des Substrats Schwefel ist, beträgt die Schwefelkonzentration in der n<sub>2</sub>-Schicht infolge des Wandens von Schwefel auf dem Substrat ungefähr 1 bis 3 × 10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>.

- 5 Das Wandern des Schwefels aus dem Substrat ist der Hauptgrund gewesen, daß man nicht in der Lage war, die Donor-Konzentration in der n<sub>2</sub>-Schicht zu verringern. Um diesem entgegenzuwirken, beschreibt die JP-A Hei 6-120561 das Vorsehen einer n-leitenden GaP-Pufferschicht, die mit Te oder dergleichen dotiert ist, zwischen dem Substrat und der n<sub>1</sub>-Schicht, und das Verringern der Schwefelkonzentration in der Pufferschicht, um die Menge an Schwefel zu minimieren, die aus dem Substrat in die n<sub>2</sub>-Schicht eintritt. In der somit erhaltenen, grünes Licht emittierenden GaP-Diode ist die Haupt-Donor-Verunreinigung in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht Silizium in einer Konzentration von ungefähr 1 bis 2 × 10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>. Die n<sub>2</sub>-Schicht weist eine Schwefelkonzentration von ungefähr 1 × 10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> auf.
- 10 Die Erfinder führten weitere Studien aus, die auf eine Verbesserung der Helligkeit von grünes Licht emittierenden GaP-Dioden abzielten. Infolgedessen wurde herausgefunden, daß, wenn die Schwefelkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht gemäß dem durch die JP-A Hei 6-120561 beschriebenen Verfahren verringert wurde, sowohl Silizium als auch Schwefel nebeneinander in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht vorhanden waren, das jedoch, selbst wenn Silizium die Haupt-Donor-Verunreinigung wurde, der Schwefel in der Schicht eine
- 15 Wirkung auf die von der Diode gezeigte Helligkeit aufwies. Das heißt, selbst wenn die stickstoffdotierte, n-leitende GaP-Schicht ungefähr 1 bis 2 × 10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> Silizium und ungefähr 1 × 10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> Schwefel enthielt, änderte die Schwefelkonzentration die Helligkeit der grünen Licht emittierenden GaP-Diode, wobei weniger Schwefel zu einer größeren Helligkeit führte.

Eine zweite Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine grünes Licht emittierende GaP-Diode zu schaffen, die eine verbesserte Helligkeit aufweist, indem der Eintritt von Schwefel in die stickstoffdotierte, n-leitende GaP-Schicht (n<sub>2</sub>-Schicht) unterdrückt wird, um eine n<sub>2</sub>-Schicht zu erhalten, in der die Schwefelkonzentration auf nicht mehr als 6 × 10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup> gehalten wird, auf der Basis der Tatsache, daß in dem Bereich der n<sub>2</sub>-Schicht, der eine Schwefelkonzentration von nicht mehr als 1 × 10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> aufweist, die Schwefelkonzentration in den n<sub>2</sub>-Schichten und die Helligkeit der Licht emittierenden Diode eine Korrelation aufweisen.

Die Erfindung erfüllt die erste Aufgabe, indem eine grünes Licht emittierende GaP-Diode geschaffen wird, umfassend ein n-leitendes GaP-Einkristallsubstrat und mindestens eine n-leitende GaP-Schicht, eine stickstoffdotierte, n-leitende GaP-Schicht und eine p-leitende GaP-Schicht, die auf dem Substrat in der oben angeführten Reihenfolge gebildet sind, wobei die Kohlenstoffkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht nicht mehr als 6 × 10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup> beträgt.

Während sich eine p-leitende Inversionschicht innerhalb der n<sub>2</sub>-Schicht im Bereich der Grenzfläche mit der n<sub>1</sub>-Schicht bilden kann, wenn der Hintergrundniveauegehalt des Kohlenstoffs in der GaP-Schicht ungefähr 8 bis 20 × 10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup> beträgt, kann, wie es im Vorstehenden beschrieben ist, eine Bildung der p-leitenden Inversionsschicht unterdrückt werden, indem eine Kohlenstoffkonzentration in der n<sub>2</sub>-Schicht verwendet wird, die nicht mehr als 6 × 10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup> beträgt, wodurch die Kohlenstoffkonzentration der n<sub>2</sub>-Schicht in der Nähe der Grenzfläche zwischen der n<sub>2</sub>-Schicht und der n<sub>1</sub>-Schicht auf unter die Siliziumkonzentration verringert wird.

Die Erfindung erfüllt die zweite Aufgabe, indem eine grüne

nes Licht emittierende GaP-Diode geschaffen wird, umfassend ein n-leitende GaP-Einkristallsubstrat und mindestens eine n-leitende GaP-Schicht, eine stickstoffdotierte, n-leitende GaP-Schicht und eine p-leitende GaP-Schicht, die auf dem Substrat in der angeführten Reihenfolge gebildet sind, wobei die Schwefelkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  beträgt.

Wenn Silizium und Schwefel in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht nebeneinander vorhanden sind, hat folglich der Schwefel eine Auswirkung auf die Helligkeit der Licht emittierenden Diode, so daß durch Unterdrücken des Emissionsverlustes von Schwefel, um die Schwefelkonzentration auf nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  zu halten, die Helligkeit der Diode um den Grad verbessert wird, um den die Schwefelkonzentration verringert wird.

Die Erfindung umfaßt auch die obige, grüne Licht emittierende Galliumphosphid-Diode, bei der die Kohlenstoffkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  beträgt und die Schwefelkonzentration nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  beträgt.

Indem somit die Kohlenstoffkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht auf nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und die Schwefelkonzentration auf nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  gehalten wird, wird die Bildung von Thyristoren unterdrückt, wodurch es ermöglicht wird, daß grüne Licht emittierende GaP-Dioden mit einer verbesserten Helligkeit und einer höheren Ausbeute erhalten werden.

Die Siliziumkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht ist so spezifiziert, daß sie im Bereich von 1 bis  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  liegt, der wünschenswert ist, da er die Bildung von Thyristoren in grünes Licht emittierenden GaP-Dioden wirksam unterdrückt, bei denen die Helligkeit dadurch verbessert ist, daß die Schwefelkonzentration verringert ist.

Die Erfindung wird im folgenden beispielhaft anhand der Zeichnung beschrieben, in dieser zeigt:

Fig. 1 einen Graph, der den Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffkonzentration in GaP-Polykristall und der Kohlenstoffkonzentration in GaP-Epitaxieschichten, die den GaP-Polykristall verwenden, zeigt,

Fig. 2(a) ein Schaubild, das den Aufbau von einer herkömmlichen, grünes Licht emittierenden GaP-Diode und von grünes Licht emittierenden GaP-Dioden von Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 veranschaulicht,

Fig. 2(b) das Profil der Verunreinigungskonzentration in einer herkömmlichen, grünes Licht emittierenden GaP-Diode,

Fig. 3(a) ein Schaubild des Aufbaus eines Thyristorbauteils,

Fig. 3(b) das Profil der Verunreinigungskonzentration in dem Thyristorbauteil,

Fig. 4 den Zusammenhang zwischen der Helligkeit und der Schwefelkonzentration in einer stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht in einer grünen Licht emittierenden GaP-Diode,

Fig. 5 ein Schaubild einer Aufwachapparatur vom Schiebebootyp, die verwendet wird, um die GaP-Epitaxieschicht aufzuwachsen, und

Fig. 6 den Aufbau von grünes Licht emittierenden GaP-Dioden, der die Beispiele 2 und 3 und Vergleichsbeispiel 2 betrifft.

Um die erste Aufgabe zu erfüllen, erklärten die Erfinder eine Quelle des Eindringens von Kohlenstoff in die  $n_2$ -Schicht. Es wird angenommen, daß die Quelle des Kohlenstoffs das Graphitmaterial der Epitaxieaufwachapparatur und Kohlenstoff ist, der als Verunreinigung in den Grundmaterialien enthalten ist. Die Erfinder ersetzen den in

der Epitaxieaufwachapparatur verwendeten Graphit durch Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) und Bornitrid (BN) und untersuchten, wie dies die Kohlenstoffkonzentration in den GaP-Epitaxieschichten veränderte. Jedoch wurde festgestellt, daß GaP-Epitaxieschichten, die in einer Apparatur aufgewachsen wurden, die Quarz oder Bornitrid verwendete, eine Kohlenstoffkonzentration aufwiesen, die im wesentlichen gleich war wie in GaP-Schichten, die in einer Apparatur aufgewachsen wurden, die Graphit verwendete. Dies zeigte, daß die Hauptquelle des Kohlenstoffs in den GaP-Epitaxieschichten nicht der Graphit der Epitaxieaufwachapparatur war.

Die Erfinder versuchten als nächstes das Augenmerk ihrer Untersuchung auf Kohlenstoff, der als eine Verunreinigung in den Grundmaterialien enthalten war, die verwendet wurden, um die GaP-Epitaxieschichten aufzuwachsen. Dies deckte auf, daß es eine Korrelation zwischen der Kohlenstoffverunreinigung, die in als Grundmaterial verwendetem GaP-Polykristall enthalten war, und der Kohlenstoffkonzentration in den GaP-Epitaxieschichten gab, wie in Fig. 1 durch ausgefüllte Kreise (●) gezeigt ist. Dies zeigte, daß die Kohlenstoffkonzentration in den GaP-Epitaxieschichten verringert werden könnte, indem die Kohlenstoffkonzentration in denen GaP-Polykristall verringert werden würde.

Die Erfinder führten dann Studien durch, die mit dem Verfahren begannen, das verwendet wird, um den GaP-Polykristall zu erzeugen, der als Grundmaterial verwendet wird, um die GaP-Epitaxieschichten aufzuwachsen. Bei den 800 bis 1000°C, bei denen GaP-Schichten durch Flüssigphasenepitaxie aufgewachsen werden, schmolz beinahe nichts von dem Graphit der Epitaxieaufwachapparatur in die Ga-Epitaxieaufwachlösung. Bei den höheren Temperaturen von ungefähr 1500°C, die verwendet werden, um den GaP-Polykristall zu erzeugen, wäre es jedoch möglich, daß etwas von dem Kohlenstoff aus dem Graphithälter, der verwendet wird, um den Polykristall aufzuwachsen, in das geschmolzene GaP schmilzt, was zu dem Kohlenstoffgehalt von 5 bis  $30 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  führt, der in herkömmlichem GaP-Polykristall gefunden wird.

Die Erfinder tauschten deshalb den Graphithälter gegen einen pyrolytischen Bornitridbehälter (PBN-Behälter), der zu einer GaP-Polykristall-Kohlenstoffkonzentration von  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  oder weniger führte, was merklich niedriger als die früheren 5 bis  $30 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ist. Unter Verwendung dieses GaP-Polykristalls mit einer verringerten Konzentration der Kohlenstoffverunreinigung als das Ausgangsmaterial für das Aufwachsen der GaP-Epitaxieschichten war es möglich, die Kohlenstoffkonzentration in der  $n_2$ -Schicht von der herkömmlichen 8 bis  $20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  auf  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  oder weniger (unter die gestrichelte Linie 6) zu verringern, wie in Fig. 5 durch hohle Kreise (○) gezeigt ist.

Fig. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffkonzentration in dem GaP-Polykristall und der Kohlenstoffkonzentration in GaP-Epitaxieschichten, die unter Verwendung des GaP-Polykristalls gebildet wurden. In der Figur zeigen die schwarz ausgefüllten Kreise die Kohlenstoffkonzentration in GaP-Polykristallen, der unter Verwendung eines Graphithälters herkömmlich gebildet wurde, und die Kohlenstoffkonzentration in den GaP-Epitaxieschichten, die unter Verwendung des GaP-Polykristalls gebildet wurden, und die hohen Kreise zeigen die Kohlenstoffkonzentration in GaP-Polykristall, der gemäß dem verbesserten GaP-Polykristall-Herstellungsprozeß dieser Erfindung unter Verwendung eines PBN-Behälters gebildet wurde, und die Kohlenstoffkonzentration in den GaP-Epitaxieschichten, die unter Verwendung dieses GaP-Polykristalls gebildet wurden.

Auf der Grundlage dieser Befunde waren die Erfinder in Lage, grünes Licht emittierende GaP-Dioden zu erzeugen, bei denen im wesentlichen keine Thyristoren aufraten,

indem die Kohlenstoffkonzentration der n<sub>2</sub>-Schicht auf nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  gehalten wurde, um dadurch die Bildung einer p-leitenden Inversionsschicht in der n<sub>2</sub>-Schicht in der Nähe der Grenzfläche mit der n<sub>1</sub>-Schicht zu verhindern.

Um die zweite Aufgabe der Erfindung zu erfüllen, führten die Erfinder Untersuchungen durch, die eine Verringerung der Schwefelkonzentration in den stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schichten betrafen. Bei dem herkömmlichen Verfahren, bei dem eine Pufferschicht verwendet wird, um zu verhindern, daß Substratschwefel in die n<sub>2</sub>-Schicht eintritt, war es nicht möglich, die Schwefelkonzentration auf oder unter  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  zu verringern, wobei das niedrigste erreichbare Niveau in der Größenordnung von 0,7 bis 1  $\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  lag.

Es wurden verschiedene Quellen für das Eindringen von Schwefel angenommen, um zu erklären, warum die Schwefelkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht nicht auf  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  verringert werden konnte. Infogedessen wurden nachgewiesen, daß die Hauptquelle des Schwefels in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht das Grundmaterial war, das verwendet wurde, um die GaP-Schicht epitaktisch aufzuwachsen. Die Erfinder richten ihr Augenmerk auf das verwendete Material zum epitaktischen Aufwachsen der GaP-Schicht, insbesondere das Ga, wobei eine Reinheit von mindestens 99,999% verwendet wurde, und es vor seiner Verwendung in dem epitaktischen Aufwachspräzess einer Wärmebehandlung bei 1050°C in einer Atmosphäre mit verringertem Druck oder einer Wasserstoffatmosphäre unterzogen wurde.

Zusätzlich wurden die hochreinen Wasserstoff-, Argon- oder anderen Gase handelsüblicher Qualität, die bei dem epitaktischen Aufwachspräzess verwendet wurden, verfeinert, um ihre Reinheit weiter zu steigern, bevor sie dem Reaktionsofen zugeführt wurden. Des Weiteren wurde für den Graphit, der in der Epitaxiaufwachapparatur verwendet wurde, hochreiner Graphit verwendet, und bevor er tatsächlich angewandt wurde, wurde er einer Reinigungsbehandlung unterzogen, indem er bei 1200°C in einer Atmosphäre aus HCl-Ga wärmebehandelt wurde. Ebenso wurde vor dem Gebrauch das GaP-Einkristallsubstrat unter Verwendung von hochreinen Ätzmitteln verarbeitet und mit ultrareinem Wasser gründlich gewaschen. Das Gesamtergebnis dieser Maßnahmen war, daß es zum ersten Mal möglich wurde, die Schwefelkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht auf nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  einzuschränken.

Die hohen Kreise in Fig. 4 zeigen den Zusammenhang zwischen der Helligkeit und der Schwefelkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht in einer grünen Licht emittierenden GaP-Diode, bei der die Schwefelkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht durch die obigen Verfahren auf nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  verringert worden war. In Fig. 4 zeigen die ausgefüllten Kreise den Zusammenhang zwischen der Helligkeit und der Schwefelkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht in einer grünen Licht emittierenden GaP-Diode, die durch das herkömmliche Verfahren erhalten wurde, bei dem die Schwefelkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht mehr als  $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  beträgt.

Wie in Fig. 4 gezeigt ist, gibt es eine Korrelation zwischen der Schwefelkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht und der Helligkeit, wenn die Schwefelkonzentration im Bereich von 2 bis  $20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  liegt. Durch Steuern der Schwefelkonzentration auf nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (die linke Seite der gestrichelten Linie 6) wurde die Helligkeit der resultierenden Licht emittierenden Dioden um 20 bis 50% oder mehr im Vergleich mit

grünes Licht emittierenden GaP-Dioden verbessert, die eine Schwefelkonzentration von 7 bis  $20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  aufwiesen. Das erfundungsgemäß, grünes Licht emittierende GaP-Bauart ist das erste, bei dem die Schwefelkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  beträgt. Außerdem war es auf Grundlage der obigen Ergebnisse möglich, grünes Licht emittierende GaP-Dioden zu erhalten, die eine größere Helligkeit als herkömmliche grüne Dioden aufweisen.

10 viel geringeres Auftreten von Thyristoren zeigten, indem die Kohlenstoffkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht auf nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  verringert wurde und auch indem die Schwefelkonzentration auf nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  verringert wurde.

15 Es ist bevorzugt, daß die Siliziumkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht zwischen 1 bis  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  liegt. Wenn die Siliziumkonzentration größer als  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ist, wird die hohe Donor-Konzentration in der n-leitenden GaP-Schicht dazu neigen, die Helligkeit der resultierenden grünen Licht emittierenden GaP-Diode zu verschlechtern. Wenn im Gegensatz dazu die Siliziumkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht kleiner als  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ist, in Verbindung damit, daß die Schwefelkonzentration in der n-leitenden GaP-Schicht auf nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  gesteuert ist, kann die Donor-Konzentration in der n-leitenden GaP-Schicht zu niedrig sein, was möglicherweise zur Bildung einer p-leitenden Inversionsschicht in der n-leitenden GaP-Schicht führt.

Der Mechanismus, durch den die Helligkeit der grünen Licht emittierenden GaP-Diode durch die Schwefelkonzentration in der n<sub>2</sub>-Schicht bestimmt wird, ist nicht bekannt. SIMS ist ein Beispiel eines Verfahrens, das verwendet werden kann, um die Konzentration von Schwefel und anderen Verunreinigungen der GaP-Schicht zu messen.

20 Die Erfindung ist unten ausführlich unter Bezugnahme auf Beispiele beschrieben. Jedoch ist die Erfindung nicht durch diese Beispiele begrenzt.

#### Beispiel 1

Unter Verwendung der unten beschriebenen Verfahren wurden erfundungsgemäß, grünes Licht emittierende GaP-Dioden hergestellt, indem eine n-leitende GaP-Schicht, die nicht mit Stickstoff dotiert war, eine stickstoffdotierte, n-leitende GaP-Schicht und eine p-leitende GaP-Schicht in der angeführten Reihenfolge auf einem n-leitenden GaP-Einkristallsubstrat gebildet wurden. Fig. 5 ist eine allgemeine Ansicht der Schiebehütte-Aufwachapparatur, die verwendet wurde, um diese GaP-Epitaxieschichten aufzuwachsen. In 25 Fig. 5 bezeichnet Bezugszahlen 21 ein Substrathalterhut, 22 ist eine Substratausnehmung, 23 ist ein n-leitendes GaP-Einkristallsubstrat, 24 ist ein Schieber, der die Ga-Lösung enthält, 25 ist ein Lösungsservoir, 26 ist die Ga-Lösung, 27 sind Löcher und 28 ist ein Deckel. Es wurde eine Aufwachapparatur mit einem Graphitschiebehütte verwendet.

Zuerst wurde das n-leitende GaP-Einkristallsubstrat 23 in die Substratausnehmung 22 gesetzt, und die Ga-Lösung 26, der Ga-Polykristall hinzugefügt war, wurde in das Lösungsservoir 25 gesetzt, das, wie es in Fig. 5 gezeigt ist, getrennt war, und die Apparatur wurde dann in den Reaktionsofen gesetzt, der ein Quarzreaktionsrohr verwendete. Es wurde Ga-Polykristall verwendet, in dem die Kohlenstoffkonzentration unter Verwendung eines PBN-Behälters bei dem Herstellungsprozeß auf nicht mehr als  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  verringert worden war.

30 Die Atmosphäre in dem Reaktionsofen wurde durch Wasserstoff ersetzt, und die Temperatur in dem Ofen wurde auf 1050°C erhöht. Die Aufwachapparatur wurde bei 1050°C

für eine Stunde wärmebehandelt, um den GaP-Polykristall in die Ga-Lösung zu schmelzen, wodurch eine GaP-gesättigte Ga-Lösung gebildet wurde. Nach der Wärmebehandlung wurde die Temperatur des Ofens auf 1000°C verringert, und nachdem sich die Temperatur stabilisiert hatte, wurde der Schieber 24 verschoben, um das n-leitende GaP-Einkristallsubstrat 23 und die Ga-Lösung 26 in Kontakt zu bringen, und der Schieber 24 wurde weiter bewegt, bis ein Teil der Ga-Lösung 26 über dem n-leitenden GaP-Einkristallsubstrat 23 lag und der Teil mit den Löchern 27 über dem Substrat lag.

Nachdem dieser Zustand für fünf Minuten aufrechterhalten worden war, wurde die Temperatur des Ofens auf 950°C mit einer Rate von 1,5°C/min. verringert. Während dieses Abkühlvorganges wurde die n-leitende GaP-Schicht, die nicht mit Stickstoff dotiert war ( $n_1$ -Schicht) auf dem GaP-Einkristallsubstrat 23 gebildet. Das für die Schicht verwendete Dotiermittel war Silizium, das durch die Reduktion des Quarzes durch das Wasserstoffgas gebildet worden war und der Ga-Lösung enthalten war. Die  $n_1$ -Schicht wie eine Dicke von näherungsweise 10 µm und eine Donor-Konzentration von  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  auf.

Nachdem die Ofentemperatur 950°C erreicht hatte, wurde die Temperatur für ungefähr 60 Minuten aufrechterhalten. Gleichzeitig mit dem Start dieses 60-Minuten-Zeitraums wurde die Atmosphäre in dem Ofen durch Argongas ersetzt, dem Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) hinzugefügt war. Somit reagierte das Ammoniak über die Löcher 27 mit der Ga-Lösung 26, wodurch Stickstoff in die Ga-Lösung eingefügt wurde. Ein Teil dieses Stickstoffs reagierte mit dem Silizium in der Ga-Lösung, wodurch  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gebildet wurde. Infogedessen wurde die Konzentration des Siliziums in der Ga-Lösung stark verringert.

Nachdem die Temperatur für 60 Minuten auf 950°C aufrechterhalten worden war, wurde der Ofen auf 900°C mit 1,5°C/min abgekühlt. Während dieses Abkühlvorganges wurde die stickstoffdotierte, n-leitende GaP-Schicht ( $n_2$ -Schicht) gebildet. Infogedessen wurde die Konzentration des Kohlenstoffs in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht auf ungefähr  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  verringert. Die Dicke der  $n_2$ -Schicht betrug näherungsweise 10 µm.

Nachdem die Ofentemperatur 900°C erreicht hatte, wurde die Temperatur für ungefähr 30 Minuten aufrechterhalten. Gleichzeitig mit dem Start dieses Zeitraums wurde der Ofen auf das Atmosphärendruck Zinkdampf zugeführt. Dies führte zum Einschluß von Zink in die Ga-Lösung durch den Kontakt zwischen dem Zinkdampf und der Ga-Lösung über die Löcher 27. Die Temperatur des Ofens wurde dann auf 800°C mit einer Rate von 1,5°C/min abgekühlt, wodurch die stickstoffdotierte, p-leitende GaP-Schicht auf der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht gebildet wurde. Die Akzeptor-Konzentration der p-leitenden GaP-Schicht betrug näherungsweise  $5 \times 20 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , und die Schicht war ungefähr 20 µm dick.

Dann wurde der Strom zur Ofenhitzung ausgeschaltet, um zu ermöglichen, daß sich der Ofen spontan auf Raumtemperatur abkühlte. Nachdem sich das Substrat abgekühlt hatte, wurde der derart hergestellte Epitaxiewafer auf dem Ofen entfernt und AufGe wurde auf die n-leitende Seite abgelagert und AufGe wurde auf die p-leitende Seite abgelegt, woran sich eine Wärmebehandlung und Photolithographie anschlossen, um eine p-Elektrode und eine n-Elektrode zu bilden. Der Wafer wurde dann in einzelne Bauteile getrennt. Der Aufbau der derart hergestellten grünen Licht emittierenden GaP-Diode war gleich wie derjenige, der in Fig. 2(a) gezeigt ist.

Die Konzentration der Donor-Verunreinigung in der  $n_2$ -Schicht der gemäß Beispiel 1 erhaltenen, grünes Licht emittierenden GaP-Diode lag in der Größenordnung von  $1 \times 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  in der Nähe der Grenzfläche mit der  $n_1$ -Schicht, und ungefähr  $2 \times 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  in der Nähe der Grenzfläche mit der p-leitenden GaP-Schicht. Die Konzentration des Kohlenstoffs in der  $n_2$ -Schicht betrug ungefähr  $3 \times 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Unter einer Million derart gemäß Beispiel 1 hergestellten, grünes Licht emittierenden GaP-Dioden gab es keine Thyristoren.

#### Vergleichsbeispiel 1

Es wurde die gleiche Verfahrensweise wie in Beispiel 1 verwendet, um grünes Licht emittierende GaP-Dioden herzustellen. Jedoch wurden im Fall von Vergleichsbeispiel 1 die GaP-Epitaxieschichten unter Verwendung von GaP-Polykristall aufgewachsen, der in einem herkömmlichen Graphitbehälter erzeugt wurde und eine Kohlenstoffkonzentration von näherungsweise 5 bis  $30 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  aufwies.

Die Konzentration der Donor-Verunreinigung in der  $n_2$ -Schicht der grünes Licht emittierenden GaP-Diode, die gemäß Vergleichsbeispiel 1 erhalten wurde, lag in der Größenordnung von  $1 \times 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  in der Nähe der Grenzfläche mit der  $n_1$ -Schicht, und ungefähr  $2 \times 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  in der Nähe der Grenzfläche mit der p-leitenden GaP-Schicht. Die Konzentration des Kohlenstoffs in der  $n_2$ -Schicht betrug ungefähr  $8 \times 20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Unter einer Million derart gemäß Vergleichsbeispiel 1 hergestellten, grünes Licht emittierenden GaP-Dioden gab es näherungsweise 300 Thyristoren.

#### Beispiel 2

Die unten beschriebenen Verfahren wurden verwendet, um grünes Licht emittierende GaP-Dioden gemäß Beispiel 2 der Erfindung herzustellen. Zuerst wurde eine n-leitende GaP-Pufferschicht auf einem n-leitenden GaP-Einkristallsubstrat gebildet, der Te als die Donor-Verunreinigung hinzugefügt war, was zu einer Donor-Konzentration von ungefähr  $2 \times 10 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  führte. Die Pufferschicht wurde wie folgt gebildet. Eine Ga-Lösung, bei der Ga-Polykristall und Te als das n-leitende Dotiermittel bei 1060°C gesmolzen waren, wurde auf das n-leitende GaP-Einkristallsubstrat gesetzt. Diese Ga-Lösung war eine GaP-gesättigte Lösung bei 1060°C, der Te hinzugefügt war, um eine Donor-Konzentration in der n-leitenden GaP-Pufferschicht von  $0,5 \times 10 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  zu erzeugen.

Unter Verwendung einer Wachstumsatmosphäre aus Wasserstoffgas wurde die Temperatur des Systems, das die vorstehend erwähnte Ga-Lösung enthielt, allmählich verringert, um das GaP in der Ga-Lösung auf das n-leitende GaP-Einkristallsubstrat einzufüllen, wodurch die Te-dotierte n-leitende GaP-Pufferschicht auf dem n-leitenden GaP-Einkristallsubstrat gebildet wurde. Die Pufferschicht war näherungsweise 70 µm dick.

Die gleichen Verfahren, die in Beispiel 1 verwendet wurden, wurden dann verwendet, um auf dem n-leitenden GaP-Einkristallsubstrat mit der n-leitenden GaP-Pufferschicht eine n-leitende GaP-Schicht, die nicht mit Stickstoff dotiert war, eine stickstoffdotierte, n-leitende GaP-Schicht und eine p-leitende GaP-Schicht in der angeführten Reihenfolge zu bilden. Jedoch wurden in dem Fall von Beispiel 2 die n-leitende GaP-Schicht, die nicht mit Stickstoff dotiert war, die stickstoffdotierte, n-leitende GaP-Schicht und die p-leitende GaP-Schicht unter Verwendung von GaP-Polykristall gebildet, der in einem herkömmlichen Graphitbehälter erzeugt worden war und eine Kohlenstoffkonzentration von nähe-

rungsweise 5 bis  $30 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  aufwies.

Der darunter hergestellte Epitaxiewafer wurde mit einer n-leitenden Elektrode und einer p-leitenden Elektrode versehen, die durch Ablagerungen von Au/Gc auf die n-leitende Seite und von Au/Be auf die p-leitende Seite, dem eine Wärmebehandlung und Photolithographie folgte, gebildet wurde. Der Wafer wurde dann in quadratische Basalteile geteilt, die auf jeder Seite 300 µm maßen. Fig. 6 zeigt den Aufbau der darunter hergestellten, grünes Licht emittierenden GaP-Dioden. In Fig. 6 sind die Teile, die durch die Bezeichnungen II bis 16 bezeichnet sind, die gleichen Teile, wie sie entsprechend in Fig. 2(a) numeriert sind. Bezeichnungen 17 bezeichnen eine n-leitende GaP-Pufferschicht.

Es wurden alle Mittel angewandt, um die Schwefelkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht ( $n_2$ -Schicht) der Dioden von Beispiel 2 zu verringern. Es wurden nämlich hochreine Materialien verwendet, das verwendete Atmosphärentgas wurde verfeinert, das Substrat wurde unter Verwendung hochreiner Chemikalien und ultrareinen Wassers gereinigt, und die Aufwachapparatur wurde einer Reinigungsbehandlung unterzogen. Deshalb lag die Konzentration der Donor-Verunreinigung in der  $n_2$ -Schicht der gemäß Beispiel 2 erhaltenen, grünes Licht emittierenden GaP-Dioden in der Größenordnung von 1 bis  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  im Fall von Silizium und 2 bis  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  im Fall von Schwefel. Die Diodehelligkeit betrug 10 bis 20 mcd (Durchschnitt von 15 mcd) bei einem Strom in Durchlaufführung von 20 mA.

#### Vergleichsbeispiel 2

Die gleiche Verfahrensweise wie in Beispiel 2 wurde verwendet, um grünes Licht emittierende GaP-Dioden herzustellen. Jedoch wurden im Fall von Vergleichsbeispiel 2 die GaP-Epitaxischichten ohne Verwendung der oben beschriebenen Mittel, um die Schwefelkonzentration in der  $n_2$ -Schicht zu verringern, aufgewachsen. Die Konzentration der Donor-Verunreinigung in der  $n_2$ -Schicht der gemäß Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen, grünes Licht emittierenden GaP-Dioden lag in der Größenordnung von 1 bis  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  im Fall von Silizium und näherungsweise 1 bis  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  im Fall von Schwefel. Die Diodehelligkeit betrug 7 bis 15 mcd (Durchschnitt von 10 mcd) bei einem Strom in Durchlaufführung von 20 mA.

#### Beispiel 3

Grünes Licht emittierende GaP-Dioden wurden durch die gleichen Verfahren hergestellt, die in Beispiel 2 verwendet wurden. Jedoch wurden im Fall von Beispiel 3 die n-leitende GaP-Schicht, die nicht mit Stickstoff dotiert war, die stickstoffdotierte, n-leitende GaP-Schicht, und die p-leitende GaP-Schicht unter Verwendung von GaP-Polykristall gebildet, der in einem PBN-Behälter erzeugt worden war und eine Kohlenstoffkonzentration von nicht mehr als  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  aufwies. Die Konzentration der Donor-Verunreinigung in der  $n_2$ -Schicht der gemäß Beispiel 3 erhaltenen, grünes Licht emittierenden GaP-Dioden lag in der Größenordnung von 1 bis  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  im Fall von Silizium, und 2 bis  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  im Fall von Schwefel. Die Kohlenstoffkonzentration in der  $n_2$ -Schicht lag in der Größenordnung von 3 bis  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Unter einer Million darunter gemäß Beispiel 3 hergestellten, grünes Licht emittierenden GaP-Dioden gab es keine Thyristoren. Die Diodehelligkeit betrug 10 bis 20 mcd (Durchschnitt von 15 mcd) bei einem Strom in Durchlaufführung von 20 mA.

Erfindungsgemäß wird die Bildung einer p-leitenden Inversionsschicht in der  $n_2$ -Schicht in der Nähe der Grenzflä-

che mit der  $n_1$ -Schicht verhindert, indem als das Epitaxieaufwachsmaterial Ga-Polykristall verwendet wird, in dem die Kohlenstoffkonzentration verringert worden ist, wodurch die Kohlenstoffkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht ( $n_2$ -Schicht) auf nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  im Vergleich mit dem herkömmlichen Niveau von ungefähr 8 bis  $20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  verkleinert wird. Infolgedessen treten praktisch keine Thyristoren in den darunter erhaltenen, grünes Licht emittierenden GaP-Dioden auf. Zusätzlich dazu, daß es möglich wird, die Rate von fehlerhaft erzeugten, grünes Licht emittierenden GaP-Dioden zu verringern, wird es möglich, den Schritt der Untersuchung der Dioden auf das Vorhandensein von Fehlthyristoren zu beschränken, so daß die Wirkung der Erfindung beträchtlich ist.

15 Ein anderes Ergebnis davon, in der Lage zu sein, grünes Licht emittierende GaP-Dioden zu erhalten, bei denen die Schwefelkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht ( $n_2$ -Schicht) auf nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  gesteuert ist, ist es, daß die Diodehelligkeit um 20 bis 50% im Vergleich mit herkömmlichen, grünes Licht emittierenden GaP-Dioden verbessert ist, bei denen die Schwefelkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht in der Größenordnung von  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  liegt. Durch Verringern der Kohlenstoffkonzentration in der  $n_2$ -Schicht auf nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und durch Steuern der Schwefelkonzentration in der  $n_2$ -Schicht auch auf nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  wird außerdem eine Thyristorbildung praktisch beseitigt, und es können sehr helle, grünes Licht emittierende GaP-Dioden erhalten werden.

25 Zusammengefaßt umfaßt eine grünes Licht emittierende GaP-Diode ein n-leitendes GaP-Einkristallsubstrat, auf dem mindestens eine n-leitende GaP-Schicht, eine stickstoffdotierte, n-leitende GaP-Schicht und eine stickstoffdotierte, p-leitende GaP-Schicht gebildet sind. Die Konzentration von Kohlenstoff und/oder Schwefel in den stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schichten ist so gesteuert, daß sie nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  beträgt.

#### Patentansprüche

1. Grünes Licht emittierende GaP-Diode, umfassend ein n-leitendes GaP-Einkristallsubstrat und mindestens eine n-leitende GaP-Schicht, eine stickstoffdotierte, n-leitende GaP-Schicht und eine p-leitende GaP-Schicht, die auf dem Substrat in der angeführten Reihenfolge gebildet sind, wobei die Kohlenstoffkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  beträgt.

2. Grünes Licht emittierende GaP-Diode, umfassend ein n-leitendes GaP-Einkristallsubstrat und mindestens eine n-leitende GaP-Schicht, eine stickstoffdotierte, n-leitende GaP-Schicht und eine p-leitende GaP-Schicht, die auf dem Substrat in der angeführten Reihenfolge gebildet sind, wobei die Schwefelkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  beträgt.

3. Grünes Licht emittierende GaP-Diode nach Anspruch 1, wobei die Schwefelkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  beträgt.

4. Grünes Licht emittierende GaP-Diode nach Anspruch 2, wobei die Kohlenstoffkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht nicht mehr als  $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  beträgt.

5. Grünes Licht emittierende GaP-Diode nach Anspruch 1, wobei die Siliziumkonzentration in den stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht im Bereich von 1 bis  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  liegt.

6. Grünes Licht emittierende GaP-Diode nach Anspruch 2, wobei die Siliziumkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht im Bereich von 1 bis  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  liegt.
7. Grünes Licht emittierende GaP-Diode nach Anspruch 3, wobei die Siliziumkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht im Bereich von 1 bis  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  liegt.
8. Grünes Licht emittierende GaP-Diode nach Anspruch 4, wobei die Siliziumkonzentration in der stickstoffdotierten, n-leitenden GaP-Schicht im Bereich von 1 bis  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  liegt.

---

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

---

FIG. 1

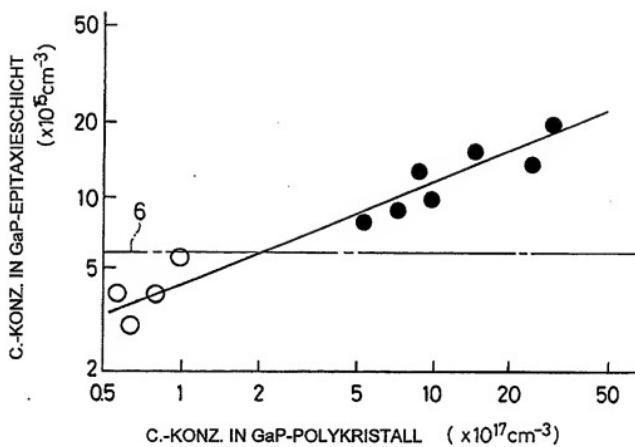


FIG. 2(a)

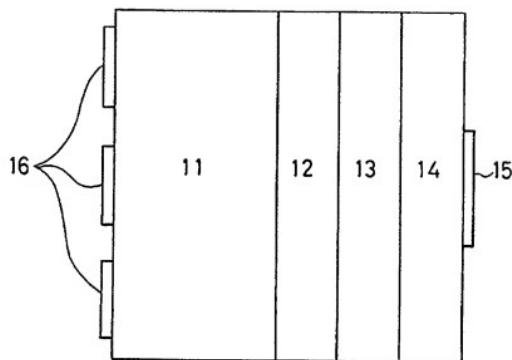


FIG. 2(b)

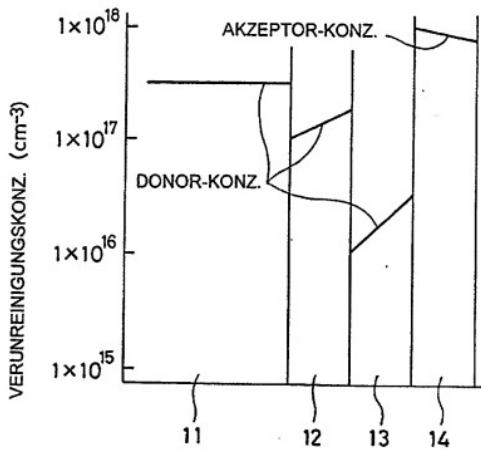


FIG. 3(a)

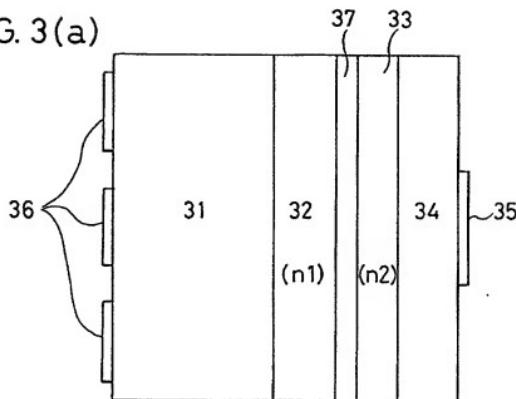


FIG. 3(b)

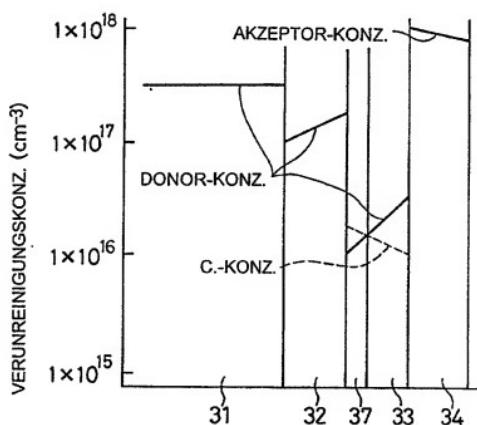


FIG. 4

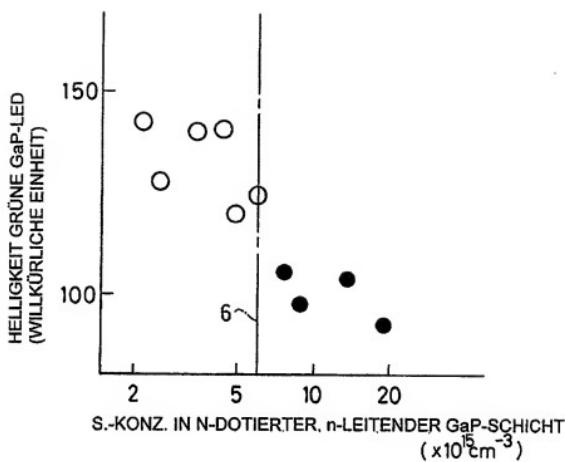


FIG. 5

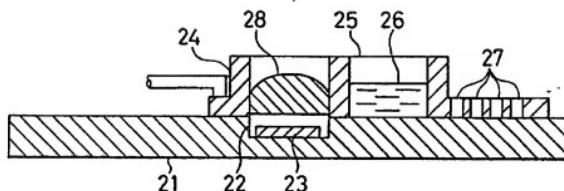


FIG. 6

